

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 08-081218
(43) Date of publication of application : 26.03.1996

(51) Int. CL C01F 17/00
C09K 3/00
C09K 3/14

(21) Application number : 07-155997 (71) Applicant : NISSAN CHEM IND LTD
(22) Date of filing : 22.06.1995 (72) Inventor : OTA ISAO
NISHIMURA TORU

(30) Priority
Priority number : 06158479 Priority date : 11.07.1994 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF CRYSTALLINE CERIC OXIDE

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing ceric oxide particles useful as an abradant for producing a semiconductor and an ultraviolet light absorbing material for plastics and glass.

CONSTITUTION: An aqueous medium containing ceric hydroxide and a nitrate is adjusted to pH 8-11 by using an alkali substance and heated to 100-200° C under pressure to provide a method for producing ceric oxide particles having 0.03-5μm particle diameters. An aqueous dispersion of crystalline ceric oxide particles having 0.03-5μm particle diameters is mixed with a quaternary ammonium ion [NR4+]/[CeO2] of 0.001-1 to a stabilized ceric oxide sol.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-81218

(43) 公開日 平成8年(1996)3月26日

(51) Int.Cl. [*]	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 01 F 17/00		A 9439-1G		
C 09 K 3/00	1 0 4	Z		
3/14	5 5 0	E		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-155997	(71) 出願人	000003986 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(22) 出願日	平成7年(1995)6月22日	(72) 発明者	太田 勇夫 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学 工業株式会社中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平6-158479	(72) 発明者	西村 透 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学 工業株式会社中央研究所内
(32) 優先日	平6(1994)7月11日		
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		

(54) 【発明の名称】 結晶性酸化第二セリウムの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 半導体製造用の研磨材や、プラスチック、ガラス等の紫外線吸収材料に用いられる酸化第二セリウム粒子の製造方法を提供する。

【構成】 本発明は、水酸化第二セリウムと硝酸塩を含有する水性媒体を、アルカリ性物質を用いて8~11のpHに調整した後、100~200°Cの温度で加圧下に加熱する事を特徴とする0.03~5μmの粒子径を有する酸化第二セリウム粒子の製造方法である。また、0.03~5μmの粒子径を有する結晶性酸化第二セリウム粒子の水性分散体に、第4級アンモニウムイオン(NR₄⁺、但しRはアルキル基)を[NR₄⁺]/[Ce⁴⁺]のモル比で0.001~1の範囲に含有して安定化された酸化第二セリウムソルである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化第二セリウムと硝酸塩を含有する水性媒体を、アルカリ性物質を用いて8～11のpHに調整した後、100～200℃の温度で加圧下に加熱する事を特徴とする0.03～5μmの粒子径を有する酸化第二セリウム粒子の製造方法。

【請求項2】 水酸化第二セリウムと硝酸塩が、水性媒体中で $[NO_3^-] / [Ce^{4+}] = 1 \sim 6$ のモル比で存在する事を特徴とする請求項1に記載の酸化第二セリウム粒子の製造方法。

【請求項3】 硝酸塩が、硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム又はこれらの混合物である事を特徴とする請求項1又は請求項2に記載の酸化第二セリウム粒子の製造方法。

【請求項4】 アルカリ性物質が、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又はこれらの混合物である事を特徴とする請求項1乃至請求項3の何れか1項に記載の酸化第二セリウム粒子の製造方法。

【請求項5】 0.03~5 μmの粒子径を有する結晶性酸化第二セリウム粒子の水性分散体に、第4級アンモニウムイオン (NR_4^+ 、但しRはアルキル基) を $[NR_4^+]/[CeO_2]$ のモル比で0.001~1の範囲に含有して安定化された酸化第二セリウムゾル。

【発明の詳細な説明】

[0 0 0 1]

【産業上の利用分野】本発明は、半導体製造用の研磨材や、プラスチック、ガラス等の紫外線吸収材料に用いられる酸化第二セリウム粒子の製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】結晶性酸化第二セリウムは、シリカ系の研磨材に比べて優れた性質を有する事が知られている。特公平6-2582号公報には、セリウム塩とアルカリ金属水酸化物又はアンモニアとを反応させ、得られたゲル状物質を濾過、洗浄させゲル中の不純物を除去させた後、酸を添加し、水熱処理する事により300オングス トローム以下の粒子径を有する結晶性酸化第二セリウム粒子の製造方法が開示されている。

【0003】特表昭63-502656号公報には、液状媒体に希土類元素化合物を溶解し、密封容器内で該液状媒体を、その媒体の臨界温度及び臨界圧力以下、好ましくは200~600°Cの温度と40気圧以上の圧力に保持する事による、0.05~10μの粒子径を有する希土類元素酸化物粒子の製造方法が開示されている。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】特公平6-2582号
公報の製造方法は、セリウム塩にアルカリ性物質を反応
させゲルを生成させる。この時、生成したゲル中に存在
する不純物を除去する為、濾過と洗浄が必要である事が
記載されている。この濾過と洗浄を全く行わない場合
は、得られるゾルは不安定なものとなり、上記発明を完

成させる事が出来ない旨が記載されている。しかし、水熱処理を含む一連の工程からなる製造方法において、製造途中に濾過と洗浄の工程を設ける事は、製造効率の点で問題がある。

【0005】特表昭63-502656号公報の製造方法は、希土類元素化合物を溶解した液状媒体を200～600℃、40気圧以上の高温高圧下で水熱処理する為に、大掛かりな反応装置が必要となる。また、通常は、これら反応装置に用いられる材質は、ステンレス製であるが腐食性の物質を含有する条件で上記の水熱処理を行う場合、反応容器の材質の腐食により生成物へ不純物が混入する問題がある。

【0006】本願発明は、これら問題を解決し結晶性酸化第二セリウム粒子を効率よく製造する方法を提供しようとするものである。

[0007]

【課題を解決するための手段】本願発明は、水酸化第二セリウムと硝酸塩を含有する水性媒体を、アルカリ性物質を用いて8～11のpHに調整した後、100～200°Cの温度で加圧下に加熱する事を特徴とする0.03～5μm（マイクロメートル）の粒子径を有する酸化第二セリウム粒子の製造方法である。

【0008】本願発明に用いられる水酸化第二セリウムはCe(OH)_nの組成を有し、nは0.1.0.1.5.2.0が挙げられ、これらを単独又は混合物として使用する事が出来る。本願発明において、水性媒体とは通常、水を用いるが、水に少量の水溶性有機溶媒を混合した混合媒体を用いる事や、微量のアルカリ金属、アルカリ土類金属等の不純物を含有する事も出

【0009】上記水酸化第二セリウムは、市販の水酸化第二セリウムを使用する事も出来るが、セリウム塩より合成したものを使用する事も出来る。セリウム塩より合成する場合は、セリウム(IV)塩に水性媒体中でアルカリ性物質を添加して水酸化第二セリウムを生成させる方法や、セリウム(III)塩を水性媒体中で過酸化水素等の酸化剤を用いセリウム(IV)塩に変換させ、その水性媒体にアルカリ性物質を添加する事によって水酸化第二セリウムを生成させる事が出来る。セリウム塩か

ら水酸化第二セリウムを生成させる上記反応において使用するセリウム(IV)塩としては、硝酸第二セリウム、塩化第二セリウム、硫酸第二セリウム、硝酸アンモニウムセリウム(IV)等が挙げられるが、特に、硝酸第二セリウムが好ましい。またセリウム(III)塩としては、硝酸第一セリウム、塩化第一セリウム、硫酸第一セリウム、炭酸第一セリウム、硝酸アンモニウムセリウム(III)等が挙げられるが、特に、硝酸第一セリウムが好ましい。上記のセリウム塩は、単独又は混合物として使用する事が出来る。更に、アルカリ性物質とし

50 ては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリ

ウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア、アミン、水酸化4級アンモニウムが挙げられるが、特に、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましく、これらを単独又は混合物として使用する事が出来る。セリウム塩より水酸化第二セリウムを合成する方法において、原料として硝酸セリウムを使用する場合は、反応により水性媒体中に、水酸化第二セリウムと硝酸塩が生成するので、そのまま本願発明に用いられる水酸化第二セリウムと硝酸塩を含有する水性媒体とする事が出来る。

【0010】本願発明では、水酸化第二セリウムと硝酸塩が、水性媒体中で $[NO_3^-] / [Ce^{4+}] = 1 \sim 6$ のモル比、特に3~5のモル比に存在する事が好ましい。上記の硝酸塩としては、硝酸アンモニウム、硝酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等が挙げられるが、特に硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウムが好ましく、これらを単独又は混合物として使用する事が出来る。

【0011】本願発明では、上記の水酸化第二セリウムと硝酸塩を、水熱反応させる事により酸化第二セリウム粒子を製造する事が出来る。上記の水酸化第二セリウムと硝酸塩は、両方を合計した濃度として水性媒体中で0.01~6.5重量%、好ましくは1.0~5.0重量%で存在させて水熱反応を行う事ができる。上記水熱反応では、水酸化第二セリウムと硝酸塩を含有する水性媒体のpHを8~11、好ましくは8.5~10に調整した後、水酸化第二セリウムと硝酸塩を含有する水性媒体を加熱する。このpHに調製する為に、水性媒体にアルカリ性物質を添加する。このアルカリ性物質としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア、アミン、水酸化4級アンモニウム等が挙げられるが、特に、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましく、これらを単独又は混合物として使用する事が出来る。上記水熱反応では、水性媒体の温度は、100~200°Cとする事が好ましい。また、圧力は、1~30kg/cm²、特に、1~15kg/cm²とする事が好ましい。この圧力は、外部圧力を加える事によっても得られるが、水性媒体の自生蒸気圧によっても得られる。更に、反応時間は、1~100時間、好ましくは5~50時間とする事が出来る。

【0012】上記水熱反応に用いられる反応装置は、テフロン樹脂やガラスを内壁とするオートクレーブ装置又はガラスライニング処理が施されたオートクレーブ装置を用いる事が好ましい。このオートクレーブ装置は密閉系で用いる事も出来るが、製造効率を挙げる為に流通型の装置とする事も出来る。上記の水熱反応によって得られた酸化第二セリウム粒子は、オートクレーブ装置よりスラリーとして取り出し、フィルターで酸化第二セリウムの粒子を分離する事ができる。この時、オートクレーブより取り出される酸化第二セリウム粒子を含有するス

ラリーのpHは、0.5~10.5であり、酸化第二セリウムの濃度は、0.005~2.5重量%、好ましくは0.4~2.0重量%である。また、オートクレーブ内の圧力をを利用してスラリーをフィルターに通過させる事により、効率的に酸化第二セリウムの粒子を分離出来る。分離された酸化第二セリウムの粒子は、洗浄する事により粒子に付着した不純物を取り除く事ができる。

【0013】本発明によって得られる酸化第二セリウム粒子は、0.03~5μmの粒子径を有し、且つ100m²/g以下の比表面積を有する。上記の酸化第二セリウム粒子を、研磨材として利用する場合は、0.05~5μmの粒子径である事が好ましく、また、紫外線吸収材料に利用する場合は、0.03~0.05μmの粒子径である事が好ましい。上記の粒子径は、遠心沈降式粒度分布測定装置により測定する事が出来る。また、比表面積は、ガス吸着法(BET法)により測定する事が出来る。上記の酸化第二セリウム粒子を110°Cで乾燥して、粉末X線回折を測定したところ、回折角度(2θ)は、28.6°、47.5°、56.4°に主なピークを有し、ASTMカードの34-394に記載の立方晶系の結晶性の高い酸化第二セリウム粒子である事が判明した。上記の酸化第二セリウム粒子は、透過型電子顕微鏡観察を行ったところ、20~60nmの平均径を有する酸化第二セリウム微粒子が化学的に結合して0.03~5μmの粒子径を有する粒子として存在する多結晶体である事が判明した。また、この0.03~5μmの粒子径を有する粒子は、機械的な外力を与えて水性媒体に分散させても30nm以下の微粒子に分離しない事が判った。

【0014】本願発明ではオートクレーブより取り出されたスラリーは、限外濾過法により洗浄及び濃縮し酸化第二セリウム粒子を含有する研磨液を製造する事が出来る。この限外濾過法により、酸化第二セリウムの濃度は、スラリー中に10~50重量%まで濃縮する事が出来る。また、本願発明によって得られた酸化第二セリウム粒子は、水媒体又は、水と水溶性有機溶媒の混合媒体に再分散させる事により酸化第二セリウム粒子のスラリーとして、研磨液にする事が出来る。

【0015】上記限外濾過法又は媒体への再分散法により得られた研磨液は、酸化第二セリウムの濃度が10~50重量%で、pHが3~10とする事が出来る。本願発明によって得られた酸化第二セリウム粒子を用いた研磨液は、長時間放置すると粒子の一部が沈降するが、攪拌により容易に再分散する事ができ元の状態に戻るため、常温に保存して1年以上安定である。

【0016】本願発明ではオートクレーブより取り出された0.03~5μmの粒子径を有する結晶性酸化第二セリウム粒子の水性分散体は、安定剤として第4級アンモニウムイオン(NR₄⁺、但しRはアルキル基)を[NR₄⁺] / [CeO₂]のモル比で0.001~1の範囲

に含有させる事により酸化第二セリウム粒子が水性媒体に安定に分散したゾルを得ることができる。上記の第4級アンモニウムイオンを含有させる方法は、上記の水性分散体を限外濾過法により洗浄及び濃縮した後、例えば水酸化テトラメチルアンモニウムや水酸化テトラエチルアンモニウム等の水酸化第4級アンモニウムを水性分散体に添加することによって達成する事ができる。この様に得られた酸化第二セリウムゾルは、結晶性酸化第二セリウム粒子の固体分で0.005~25重量%であり、pHは9.0~13.5である。この第4級アンモニウムイオンで安定化された酸化第二セリウムゾルは、所望の濃度に調整された後、シリコン半導体や化合物半導体の製造の中で、シリカ絶縁膜や有機樹脂膜を研磨する研磨液として用いる事ができる。

【0017】

【作用】本願発明は、水酸化第二セリウムを硝酸塩の存在下に、アルカリ性の水性媒体中で水熱反応させて酸化第二セリウム粒子を製造するものである。本願発明において、硝酸塩の代わりに、塩酸塩、硫酸塩、炭酸塩を用いた場合は上記酸化第二セリウムの粒子は得られない。上記の硝酸塩は、水熱反応において、生成する粒子の粒子成長を抑制する作用がある。しかし、水性媒体中で $[NO_3^-]/[Ce^{4+}]$ のモル比が、1未満では粒子径が5μmより大きくなる為に好ましくなく、また、上記モル比が6を超える場合では、粒子径が0.03μmより小さくなる為に好ましくない。

【0018】本願発明において、水性媒体のpHを8~11に調整する為に添加するアルカリ性物質は、水熱反応において、生成する粒子の粒子成長を助長する作用がある。しかし、pHが8未満の場合は、生成する酸化第二セリウムの収率が低くなる為に好ましくなく、また、pHが11を超える場合は、粒子径が5μmより大きくなる為に好ましくない。

【0019】本願発明において、反応温度は100°C未満では、酸化第二セリウムの粒子の収率が悪く、又得られた粒子の結晶性も低い。また、200°Cを超える温度で反応させる事も可能であるが、この場合、耐熱性の点からオートクレーブ装置の材質としてステンレスが用いられる。高温高圧下で水熱反応が行われる際、ステンレス製鋼材が腐食され、鉄、クロム、ニッケル、コバルト又はこれらの化合物が不純物として水性媒体中に溶出し、得られる酸化第二セリウムにこれらの金属が混入する等の化学的な悪影響がある為に好ましくない。但し、本願発明は、100~200°Cの温度で水熱反応が行われるので、テフロン樹脂やガラスを内壁とするオートクレーブ装置又はガラスライニング処理が施されたオートクレーブ装置を用いる事が好ましい。

【0020】本願発明において、反応圧力は、1kg/cm²未満では、反応の進行が非常に遅くなり好ましくなく、また、30kg/cm²を超える圧力で行う事も

出来るが、耐圧性の点からステンレス製の装置を用いなければならず、上記と同様な問題が発生する為に好ましくない。本願発明により得られる酸化第二セリウム粒子の粒子径は、0.03μm未満では、スラリーにして、研磨材として使用する場合に、研磨作用が小さいので好ましくなく、また、5μmを超える場合は、スラリーとした場合に、粒子が沈降して再分散が難しい程度に固結する為に好ましくない。

【0021】

10 【実施例】

実施例1

水酸化第二セリウム3.0gと、硝酸アンモニウム4.6gを純水80gに分散させた。この水溶液中には $[NO_3^-]/[Ce^{4+}] = 4$ のモル比に、水酸化第二セリウムと硝酸アンモニウムが存在していた。この水溶液を、10%のアンモニア水でpH7.7に調整し、内容量120ミリリットルのテフロン製のオートクレーブ装置に仕込み、温度180°C、圧力10kg/cm²で15時間水熱反応させた。反応が終了した液を、室温、大気圧に戻した。淡黄色の粒子を有するpH7.2のスラリーが得られた。

【0022】このスラリーより粒子を濾過し、純水を用いて洗浄した後、遠心沈降式粒度分布測定装置（島津製作所（株）製、SA-CP3）で平均粒子径を測定したところ、0.33μmであった。得られた酸化第二セリウム粒子の収率は100%であった。また、粒子を乾燥して粉末X線回折（日本電子（株）製、JDX-8200T）を測定したところ、回折角度（2θ）が28.6°、47.5°、56.4°に主なピークを有し、ASTMカード34-394に記載の立方晶系の酸化第二セリウムの特性ピークと一致した。また、得られた酸化第二セリウムの不純物分析を行ったところ、セリウム以外の金属元素は検出されなかった。更に、290°Cで脱気後、比表面積測定装置（湯浅アイオニクス（株）製モノソープ）で比表面積を測定したところ、71m²/gであった。

【0023】実施例2

硝酸第一セリウム43.3gと、純水200gをビーカーに仕込み、攪拌しながら煮沸状態まで昇温させた後、35%過酸化水素水29gを突沸しないように徐々に添加して、セリウム(III)塩をセリウム(IV)塩に酸化した。この水溶液を冷却後、攪拌しながら $[NH_4OH]/[Ce^{4+}] = 3$ のモル比に相当する様に、28%アンモニア水18gを添加し、水溶液のpHを9.0にすることにより $[NO_3^-]/[Ce^{4+}] = 3$ のモル比に相当する硝酸アンモニウム及び水酸化セリウム(IV)のコロイド状沈澱物を含むスラリーを得た。

【0024】このスラリー85gを内容量120ミリリットルのテフロン製オートクレーブ装置に仕込み、温度150°C、圧力5kg/cm²で15時間水熱処理し

た。反応が終了した液を、室温、大気圧に戻した。淡黄色の粒子を有するpH1.6のスラリーが得られた。このスラリーより粒子を、濾別し、純水で洗浄した後、実施例1と同様の分析を行ったところ、平均粒子径が0.54μmの結晶性の高い酸化第二セリウム粒子であった。得られた酸化第二セリウム粒子の収率は100%であった。また、不純物分析を行ったところ、セリウム以外の金属元素は検出されなかった。

【0025】実施例3

硝酸第一セリウム43.3gと、純水200gをビーカーに仕込み、攪拌しながら煮沸状態まで昇温させた後、35%過酸化水素水40gを突沸しないように徐々に添加して、セリウム(III)塩をセリウム(IV)塩に酸化した。この水溶液を冷却後、攪拌しながら[NH₄OH]/[Ce⁴⁺]=4のモル比に相当する様に、28%アンモニア水を24g添加し、水溶液のpHを9.5にすることにより[NO₃⁻]/[Ce⁴⁺]=3のモル比の硝酸アンモニウム及び水酸化セリウム(IV)のコロイド状沈殿物を含むスラリーを得た。

【0026】このスラリー85gを内容量120ミリリットルのテフロン製オートクレーブ装置に仕込み、温度180°C、圧力10kg/cm²で15時間水熱処理した。反応が終了した液を、室温、大気圧に戻した。淡黄色の粒子を有するpH9.4のスラリーが得られた。このスラリーより粒子を、濾別し、純水で洗浄した後、実施例1と同様の分析を行ったところ、平均粒子径が0.53μmの結晶性の高い酸化第二セリウム粒子であった。得られた酸化第二セリウム粒子の収率は100%であった。

【0027】実施例4

硝酸第一セリウム433gと、純水2000gをビーカーに仕込み、攪拌しながら煮沸状態まで昇温させた後、35%過酸化水素水290gを突沸しないように徐々に添加して、セリウム(III)塩をセリウム(IV)塩に酸化した。この水溶液を冷却後、攪拌しながら[NH₄OH]/[Ce⁴⁺]=3のモル比に相当する様に、28%アンモニア水を182g添加し、水溶液のpHを8.7にすることにより[NO₃⁻]/[Ce⁴⁺]=3のモル比の硝酸アンモニウム及び水酸化セリウム(IV)のコロイド状沈殿物を含むスラリーを得た。

【0028】このスラリーを内容量3リットルのガラス製オートクレーブ装置に仕込み、温度170°C、圧力8kg/cm²で33時間水熱処理した。反応が終了した液を、室温、大気圧に戻した。淡黄色の粒子を有するpH1.3のスラリーが得られた。このスラリーより粒子を濾別し、純水で洗浄した後、実施例1と同様の分析を行ったところ、平均粒子径が0.29μmの結晶性の高い酸化第二セリウム粒子であった。得られた酸化第二セリウム粒子の収率は99%であった。

【0029】ここで得られたスラリーを限外濾過装置に

より洗浄、濃縮することにより固形分20重量%で、pH5.0の結晶性酸化第二セリウム粒子のスラリーを得た。このスラリーは、長時間放置すると粒子の一部が沈降するため、使用時に攪拌により再分散する必要があった。なお、この結晶性酸化第二セリウム粒子のスラリーのシリカガラスに対する研磨性を調べたところ、市販のシリカゾル研磨材の2倍近い研磨速度を有していた。

【0030】実施例5

硝酸第一セリウム43.3gと、純水200gをビーカーに仕込み、攪拌しながら煮沸状態まで昇温させた後、35%過酸化水素水29gを突沸しないように徐々に添加して、セリウム(III)塩をセリウム(IV)塩に酸化した。この水溶液を冷却後、攪拌しながら[NH₄OH]/[Ce⁴⁺]=4のモル比に相当する様に、28%アンモニア水24g添加することにより、水溶液のpHを8.9にすることにより[NO₃⁻]/[Ce⁴⁺]=3のモル比の硝酸アンモニウム及び水酸化セリウム(IV)のコロイド状沈殿物を含むスラリーを得た。

【0031】このコロイド状沈殿物を分離、純水で洗浄後、再分散させることによりpH8.5のスラリーを得た。このスラリー85gを内容量120ミリリットルのテフロン製オートクレーブ装置に仕込み、温度180°C、圧力10kg/cm²で15時間水熱処理した。反応が終了した液を、室温、大気圧に戻した。淡黄色の粒子を有するpH1.6のスラリーが得られた。

【0032】このスラリーより粒子を濾別し、純水で洗浄した後、実施例1と同様の分析を行ったところ、平均粒子径が0.09μmの結晶性の高い酸化第二セリウム粒子であった。得られた酸化第二セリウム粒子の収率は、88%であった。

実施例6

硝酸第一セリウム433gと、純水2000gをビーカーに仕込み、攪拌しながら沸騰状態まで昇温させた後、35%過酸化水素290gを突沸しないように徐々に添加して、セリウム(III)塩をセリウム(IV)塩に酸化した。この水溶液を冷却後、攪拌しながら[NH₄OH]/[Ce⁴⁺]=3.5のモル比に相当する様に、28%アンモニア水を213g添加して水溶液のpHを8.9にすることにより[NO₃⁻]/[Ce⁴⁺]=3のモル比の硝酸アンモニウム及び水酸化セリウム(IV)

のコロイド状沈殿物を含むスラリーを得た。このスラリーを3リットルのガラス製オートクレーブ装置に仕込み、温度150°C、圧力6kg/cm²で20時間の水熱処理を行った。反応が終了した液を、室温、大気圧に戻した。淡黄色の微粒子を有するpH8.5のスラリーが得られた。反応液より微粒子を濾別、洗浄した後、実施例1と同様の分析を行ったところ平均粒子径が0.26μmの結晶性酸化第二セリウムの粒子であった。ここで得られたスラリーを限外濾過装置により洗浄と濃縮を行う事により固形分が20重量%濃度で、pHが5.5

の結晶性酸化第二セリウムの水性分散体を得た。この水性分散体に、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を $[N(CH_3)_4^+] / [CeO_4^-] = 0.02$ のモル比に添加することにより $pH = 11.9$ の安定化された結晶性酸化第二セリウムの水性ゾルが得られた。

【0033】この結晶性酸化第二セリウムの水性ゾルは、半導体製造用の研磨液として優れたものであった。

比較例1

水酸化第二セリウム 3.0 g と、硝酸アンモニウム 4.6 g を純水 80 g に分散させた。この水溶液中には $[NO_3^-] / [Ce^{4+}] = 4$ のモル比に、水酸化第二セリウムと硝酸アンモニウムが存在していた。この水溶液を、10重量%の水酸化ナトリウム水溶液で $pH 11.7$ に調整し、内容量 120 ミリリットルのテフロン製のオートクレーブ装置に仕込み、温度 180°C、圧力 10 kg/cm² で 15 時間水熱反応させた。反応が終了した液を、室温、大気圧に戻した。淡黄色の粒子を有する $pH 11.5$ のスラリーが得られた。

【0034】このスラリーより粒子を濾別し、純水で洗浄した後、実施例1と同様の分析を行ったところ、平均粒子径が 10.2 μm の結晶性の高い酸化第二セリウム粒子であった。

比較例2

水酸化第二セリウム 3.0 g を純水 80 g に分散させた。この水溶液を、10重量%の水酸化ナトリウム水溶液で $pH 10.0$ に調整し、内容量 120 ミリリットルのテフロン製のオートクレーブ装置に仕込み、温度 180°C、圧力 10 kg/cm² で 15 時間水熱反応させた。反応が終了した液を、室温、大気圧に戻した。淡黄色の粒子を有する $pH 9.5$ のスラリーが得られた。

【0035】このスラリーより粒子を濾別し、純水で洗浄した後、実施例1と同様の分析を行ったところ、平均粒子径が 8.0 μm の結晶性の高い酸化第二セリウム粒子であった。

比較例3

硝酸第一セリウム 43.3 g と、純水 200 g をビーカーに仕込み、攪拌しながら煮沸状態まで昇温させた後、35%過酸化水素水 29 g を突沸しないように徐々に添加して、セリウム(III) 塩をセリウム(IV) 塩に酸化した。この水溶液を冷却後、攪拌しながら $[NH_4OH] / [Ce^{4+}] = 3$ のモル比に相当する様に、28%アンモニア水 18 g を添加し、 $[NO_3^-] / [Ce^{4+}] = 3$ のモル比に相当する硝酸アンモニウム及び水酸化セリウム(IV) のコロイド状沈澱物を含むスラリーを得た。

【0036】このコロイド状沈澱物を分離し、純水で洗浄後、再分散させた後、希硝酸で $pH 5.0$ に調整した。このスラリー 85 g を内容量 120 ミリリットルのテフロン製オートクレーブ装置に仕込み、温度 180°C、圧力 10 kg/cm² で 15 時間水熱処理した。反

応が終了した液を、室温、大気圧に戻した。淡黄色の粒子を有する $pH 0.8$ のスラリーが得られた。

【0037】このスラリーより粒子を、濾別し、純水で洗浄した後、実施例1と同様の分析を行ったところ、平均粒子径が 0.02 μm の結晶性の高い酸化第二セリウム粒子であった。

比較例4

水熱処理温度が 80°C にした事以外は実施例3と同様な操作をしたところ、淡黄色の粒子を有する $pH 9.2$ のスラリーが得られた。

【0038】このスラリーより粒子を濾別し、純水で洗浄した後、これを乾燥して粉末 X 線回折で同定した結果、結晶性の低い酸化第二セリウム粒子であった。

比較例5

硝酸第一セリウム 15.0 g を、純水 70 g に溶解させ、 $pH 3.8$ の水溶液を得た。この水溶液を内容量 120 ミリリットルのテフロン製オートクレーブ装置に仕込み、温度 200°C、圧力 15 kg/cm² で 19 時間水熱処理を行った。反応が終了した液を、室温、大気圧に戻した。白色の粒子を有する $pH 1.3$ のスラリーが得られた。

【0039】このスラリーより粒子を、濾別し、純水で洗浄した後、実施例1と同様の分析を行ったところ、平均粒子径が 8.3 μm の結晶性の高い酸化第二セリウム粒子であった。しかし、酸化第二セリウムの収率は、3% と極めて低かった。

比較例6

硝酸第一セリウム 43.3 g と、純水 200 g をビーカーに仕込み、溶解させた。この水溶液を内容量 300 ミリリットルのステンレス製のオートクレーブ装置に仕込み、温度 400°C、圧力 300 kg/cm² で 1 時間水熱処理することにより、淡黄色の粒子を有する $pH 0.8$ のスラリーが得られた。

【0040】このスラリーより粒子を、濾別し、純水で洗浄した後、実施例1と同様の分析を行ったところ、平均粒子径が 0.12 μm の結晶性の高い酸化第二セリウム粒子であった。しかし、得られた酸化第二セリウム粒子の不純物分析を行ったところ、酸化第二セリウムに対して、Fe が 0.46%、Cr が 0.13% の割合で検出された。

【0041】比較例7

硝酸第一セリウム 43.3 g と、純水 200 g をビーカーに仕込み、攪拌しながら煮沸状態まで昇温させた後、35%過酸化水素水 29 g を突沸しないように徐々に添加して、セリウム(III) 塩をセリウム(IV) 塩に酸化した。この水溶液を冷却後、攪拌しながら $[NH_4OH] / [Ce^{4+}] = 1$ のモル比に相当する様に、28%アンモニア水 6 g を添加し、水溶液の pH を 7.4 にすることにより $[NO_3^-] / [Ce^{4+}] = 3$ のモル比に相当する硝酸アンモニウム及び水酸化セリウム(IV)

V) のコロイド状沈殿物を含むスラリーを得た。

【0042】このスラリー 85 g を内容量 120 ミリリットルのテフロン製オートクレーブ装置に仕込み、温度 150 °C、圧力 5 kg/cm² で 15 時間水熱処理した。反応が終了した液を、室温、大気圧に戻した。淡黄色の粒子を有する pH 1.4 のスラリーが得られた。このスラリーより粒子を、濾別し、純水で洗浄した後、実施例 1 と同様の分析を行ったところ、平均粒子径が 0.48 μm の結晶性の高い酸化第二セリウム粒子であった。しかし、得られた酸化第二セリウム粒子の収率は 3.8 % であった。また、不純物分析を行ったところ、セリウム以外の金属元素は、検出されなかった。

【0043】上記実施例に示された様に、水酸化第二セリウムと硝酸塩を含有する水性媒体を、pH 8 ~ 11 に調整し、100 ~ 200 °C の温度範囲で水熱反応させた場合は、粒子径が 0.03 ~ 5 μm であり、且つ結晶性の高い酸化第二セリウム粒子が収率よく得られる。また、得られた粒子は純度の高いものである。しかし、水酸化第二セリウムと硝酸塩を含有する水性媒体の pH が、8 ~ 11 以外の範囲では、所望とする粒子径の酸化第二セリウム粒子が得られない。また、水熱反応の温度が 100 °C 未満では、結晶性の高い酸化第二セリウム粒子が得られず、200 °C を超える場合は、反応装置の腐食による不純物の混入がある。更に、水酸化第二セリウムのみを含有する水性媒体、又は硝酸セリウムのみを含有する水性媒体を用いる場合は、やはり所望とする粒子径が得られない。

【0044】

【発明の効果】本願発明は、水酸化第二セリウムと硝酸塩を含有する水性媒体を、アルカリ性の水性媒体中で、水熱反応させる事により酸化第二セリウム粒子が得られる。本方法において、この水熱反応は、オートクレーブを用いて 100 ~ 200 °C の極めて低い温度で、結晶性の高い酸化第二セリウム粒子を製造する事が出来る。このオートクレーブ装置は、プラスチックやガラス製の材質を使用する事が出来るので、簡単な装置で簡単な方法により製造する事が出来る。また、オートクレーブ装置の材質にステンレス等の鋼材を必要としない温度域で水熱反応を行うので、腐食性物質による高温高圧での鋼材の腐食による金属不純物の混入がなく、得られる酸化第二セリウム粒子の純度が高く、これらの酸化第二セリウム粒子は、半導体製造用の研磨材として使用するのに適している。

【0045】本発明により得られる結晶性酸化第二セリウム粒子は、研磨材として、シリコン半導体や化合物半導体製造用、シリカ絶縁膜や有機樹脂膜などの電子材料、光ファイバー用石英ガラス、ニオブ酸リチウムなどの光学材料ガラス、水晶、窒化アルミニウム、アルミニナ、フェライト、ジルコニア等のセラミックス材料、アルミニウム、銅、タンクステン、又はこれらの合金等の金属材料、炭化タンクステン等の超硬合金、等の幅広い研磨用途に使用する事が出来る。

【0046】また、本願発明により得られる結晶性酸化第二セリウム粒子は、紫外線吸収ガラス、紫外線吸収高分子フィルム、プラスチックの耐候性改良に応用できる優れた紫外線吸収材料として使用する事も出来る。